

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160330

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

(51)Int.Cl.

C01F 7/02

(21)Application number : 2002-012069

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 21.01.2002

(72)Inventor : KATO TAKAYUKI

EGASHIRA MAKOTO

SHIMIZU YASUHIRO

HYODO TATSUO

(30)Priority

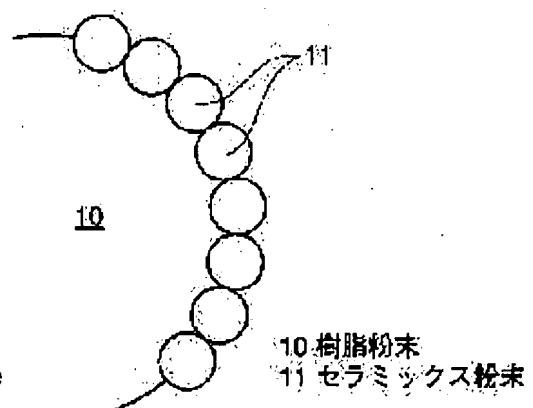
Priority number : 2001278203 Priority date : 13.09.2001 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION METHOD FOR HOLLOW ALUMINA PARTICLE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production method for a hollow alumina particle which has a strong bonding strength of alumina powders with each other, can form a homogeneous and stiff porous shell layer, has a high sphericity, and is suitable for production of the fine hollow particle which has the particle diameter of 20  $\mu\text{m}$  or less and in which it is expected that its demand will be increased hereafter.

**SOLUTION:** This production method for the hollow alumina particle is characterized in that resin powders 10 and alumina powders 11 having smaller diameters than the resin powders 10 are mixed while subjecting them to press contact, a precursor is formed by covering the surface of resin powders 10 with alumina powders 11 in such a state that a part of the powder 11 is embedded into the powder 10, and then the precursor is burned to eliminate the resin powders 10 and at the same time, the alumina powders 11 are bonded with each other to form a porous shell layer.



10 樹脂粉末

11 セラミックス粉末

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3955477

[Date of registration] 11.05.2007

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\*.NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] About the manufacture approach of the alumina empty capsid which alumina powder joins together, forms a porosity shell layer, and makes hollow structure, especially, the bond strength of this invention of alumina powder is high, and it relates to the approach for obtaining the alumina empty capsid which presents the shape of a real ball.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] For example, the composite material which made base materials, such as a metal, distribute an alumina particle for the purpose of lightweight-izing of an ingredient, strong enhancement, etc. is used widely. Moreover, alumina powder joins together for the further lightweight-izing, an approximately spherical porosity shell layer is formed, and the alumina empty capsid which made the interior hollow is also used increasingly by the end of today.

[0003] It is common to form and manufacture the porosity shell layer which alumina powder combined while this alumina empty capsid forms the precursor which covered the whole surface of the resin powder of a major diameter used as a core material with the powder layer which consists of alumina powder of a minor diameter rather than resin powder and removes resin powder from a precursor. For example, the high absorptivity polymer powder which carried out water absorption swelling, and alumina powder are contacted to JP,10-258223,A, the powder layer by alumina powder is formed in all the front faces of high absorptivity polymer powder, it considers as a precursor, and the approach to manufacture the alumina empty capsid which removes a high absorptivity polymer and is made into hollow structure is indicated by by elevated-temperature-drying or calcinating this precursor.

#### [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the conventional manufacture approach, as typically shown in drawing 8 , since the alumina powder 11 has only adhered to the front face of the resin powder 10, a precursor has the problem that the alumina powder 11 cannot hold peeling omission and a powder layer from the resin powder 10 easily to homogeneity, in the case of elevated-temperature desiccation or baking. And in order for the resin powder 10 to expand thermally by elevated-temperature desiccation or baking or to evaporate, in response to the pressure by which the alumina powder 11 goes to the method of outside, a powder layer becomes easy to collapse. As a result of such exfoliation of the alumina powder 11 and breaking of a powder layer, a homogeneous porosity shell layer is not formed, but when raising the productivity of an alumina empty capsid, it has been a serious failure.

[0005] Moreover, in order to advance lightweight-ization further, want to the detailed alumina empty capsid of 20 micrometers or less in particle size is also becoming high, and, for that purpose, the activity of the alumina impalpable powder of submicron order is obliged by the end of today. However, maintaining the uniform powder layer by such alumina impalpable powder, and forming a good porosity shell layer reaches to an extreme of difficulty further.

[0006] It aims at offering the manufacture approach also suitable for a detailed alumina empty capsid with a particle size of 20 micrometers or less it is expected to be that this invention is made in view of such a situation, and the bonding strength of alumina powder is strong, and can form a homogeneous and firm porosity shell layer, and need will increase to a real ball closely, especially from now on.

#### [0007]

[Means for Solving the Problem] In the manufacture approach of the alumina empty capsid which alumina powder combines this invention, forms a porosity shell layer, and makes hollow structure in order to attain the above-mentioned object It mixes with resin powder, carrying out the pressure welding of the alumina powder of a minor diameter rather than resin powder. The precursor which comes to cover the front face of resin powder after alumina powder has embedded the part is formed, and while calcinating a precursor subsequently and making resin powder burned down, the manufacture approach of the alumina empty capsid characterized by making alumina powder sinter is offered.

#### [0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the desirable operation gestalt of this invention is explained to a detail.  
[0009] By the manufacture approach of the alumina empty capsid of this invention, as both push one another mutually, while they do the pressure welding of resin powder and the alumina powder first, it mixes. The precursor which covered the front face of the resin powder 10 by this pressure-welding mixing after the alumina powder 11 had embedded that part as typically shown in drawing 1 is obtained. By taking such a coat condition, alumina powder can join together, the alumina fine particles 11 having separated, not falling on the occasion of subsequent baking, and maintaining a coat condition good, and the homogeneous and firm porosity shell layer which consists of alumina powder 11 can be formed.

[0010] As equipment for carrying out the above-mentioned pressure-welding mixing, the equipment typically shown, for example in drawing 2 can be illustrated. the medial axis of the chamber 2 which this pressure-welding mixing equipment 1 can be rotated freely, and presents the shape of a drum -- inner -- 3 and a scraper 4 -- predetermined distance -- it is, and the outline configuration is arranged and carried out. The wall of a chamber 3 and the field of the side which counters are presenting the shape of a cross-section abbreviation semicircle, and inner 3 forms few clearances between the walls of a chamber 2 so that introduction and the send of the mixed fine particles 5 can be performed smoothly. Moreover, for example, the mechano fusion system (AM[ by Hosokawa Micron CORP. ]- 15 F) is known as pressure-welding mixing equipment 1 of such a configuration.

[0011] On the occasion of pressure-welding mixing, first, the mixed powder 5 of the resin powder 10 and the alumina powder 11 is thrown into a chamber 2, and a chamber 2 is rotated in the direction of an arrow head at high speed. The mixed powder 5 is pushed against the wall of a chamber 2 by the centrifugal force with this revolution. subsequently, the mixed powder 5 -- inner -- in case it passes through the clearance between 3 and the wall of a chamber 2, the resin powder 10 and the alumina powder 11 force each other mutually according to shearing force, and some alumina powder 11 is embedded on the front face of the resin powder 10. inner [ and ] -- it was shaved off by the scraper 4, the same process was performed repeatedly, and the mixed powder 5 which passed 3 was eventually shown in drawing 1 -- as -- all the front faces of the resin powder 10 -- a wrap -- some alumina powder 11 is embedded like. As an embedded amount to the resin powder 10 of the alumina powder 11 at this time, in order to make more reliable elevated-temperature desiccation and exfoliation prevention in the case of baking, about 50 - 80% of the powder volume is desirable, and it adjusts the clearance between inner 3 suitably as the wall of the processing time or a chamber 2.

[0012] In addition, a chamber 2 may be heated on the occasion of pressure-welding mixing. The resin powder 10 becomes soft with heating, and the alumina powder 11 pad-comes to be easy. inner [ however, ] -- since it generates heat a little according to the press operation by 3, when there is no need, such as compaction of time amount, especially, it can carry out in ordinary temperature.

[0013] Moreover, although especially the mixing ratio of the resin powder 10 and the alumina powder 11 is not restricted and is based also on each particle size, it is a weight ratio and should just throw in the resin powder 10 and the alumina powder 11 equivalent [ every ], for example.

[0014] Subsequently, the obtained precursor is calcinated, and while gasifying the resin powder 10 and vanishing it, alumina powder 11 comrades are combined. Baking conditions set up suitably sufficient temperature for the resin powder 10 making it disappear thoroughly, and time amount according to the class of resin.

[0015] In the baking process of the above-mentioned precursor, a precursor may be put into an electric furnace etc., the temperature process which carries out temperature up gradually and which is gasified and calcinated from a room temperature may be adopted, and after the resin powder 10 puts in and processes a precursor to the electric furnace heated by the temperature gasified thoroughly, the temperature process which carries out temperature up to the temperature which alumina powder 11 comrades combine may be adopted. In order that the resin powder 11 may gasify in an instant and may disappear by adopting the latter temperature process especially, the alumina empty capsid more near a real ball is obtained. Moreover, although the processing temperature of the precursor in the latter temperature process is based also on the class of resin powder 10, 700-800 degrees C is suitable for it.

[0016] Although the alumina empty capsid of this invention is obtained by the above-mentioned baking, a homogeneous and firm porosity shell layer is formed from the alumina powder 11 separating and not falling from the resin powder 10 on the occasion of baking.

[0017] In addition, in this invention, although there is no limit in the class of resin powder 10, it is desirable that it is elastic resin so that the alumina powder 11 can be embedded. For example, the powder which consists of polystyrene, polymethylmethacrylate, polyethylene, polypropylene, etc. can be used suitably. especially, the result of differential thermal analysis is shown in drawing 3 -- as -- polymethylmethacrylate (PMMA) -- polystyrene (PS) and polyethylene (PE) -- comparing -- more -- a low temperature side -- rapid -- decomposing -- about 350 degrees C -- abbreviation -- since survival is also lost thoroughly, it is desirable. By using this polymethylmethacrylate powder, as shown also in the example mentioned later, the alumina empty capsid more near a real ball is obtained.

[0018] Moreover, the particle size of the resin powder 10 is suitably chosen according to the particle size of the alumina

empty capsid made into the object. In this invention, it is setting to generate an alumina empty capsid with a particle size of 20 micrometers or less to one of the objects, and what was classified in the particle size of 20 micrometers or less as resin powder 10 on that occasion is used.

[0019] Furthermore, it is more desirable than the alumina powder 11 and the alumina powder 11 to mix the silica powder of a minor diameter and to perform pressure-welding mixing with the above-mentioned resin powder 10. Thereby, in the case of pressure-welding mixing with the resin powder 10, the silica powder of a minor diameter enters the clearance between the alumina powder 11 of a major diameter, and a more precise porosity shell layer can be formed. In addition, the amount of silica powder is less than 50 % of the weight in the mixture of the alumina powder 11 and silica powder, and it is desirable to consider as 3 - 20% of the weight of the range from the point of the reinforcement of a generation alumina empty capsid.

[0020]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to it, thereby, this invention is not restricted at all.

[0021] (Example 1) It supplied by the combination which shows the silica powder classified in the polymethylmethacrylate powder classified to the mechano fusion system (refer to AM[ by Hosokawa Micron CORP. ]-15F; drawing 2 ) at 20 micrometers of mean diameters, the alumina powder classified in 0.2 micrometers of mean diameters, and 0.011 micrometers of mean diameters in a table 1, and the chamber was rotated for 30 minutes by 2500rpm, and the precursor was obtained. In addition, the clearance between INNA and a chamber was set to 1mm.

[0022]

[A table 1]

表 1

	配合比 (重量%)		
	アルミナ粉末 末のみ	シリカ粉末 5%配合	シリカ粉末 10%配合
ポリメチルメタクリレート粉末	50.0	48.7	47.5
アルミナ粉末	50.0	48.7	47.5
シリカ粉末	0.0	2.6	5.0

[0023] And after having put the obtained precursor into the electric furnace, having heated with 0.1-degree-C programming rate for /in the 250-400-degree C temperature requirement first in air, making polymethylmethacrylate gasify and carrying out temperature up to 400-1600 degrees C successingly with about 5-degree-C programming rate for /, at 1600 degrees C, it held for 3 hours, calcinated, and, subsequently cooled to the room temperature at the temperature fall rate for 5-degree-C/.

[0024] The electron microscope photograph which photoed the condition immediately after taking out from an electric furnace is shown in drawing 4 . In (b) with which (b) blended silica powder although (c) was the case where silica powder was blended 10% of the weight when silica powder was blended 5% of the weight, and (c), only alumina powder maintained the globular form good, and the adhesion of this drawing (a) of alumina empty capsids has also decreased [ the alumina empty capsid ].

[0025] Moreover, although the electron microscope photograph which photoed the front face of the alumina empty capsid of the 5 % of the weight combination of silica powder to drawing 5 (a), and photoed the cross section to this drawing (b), respectively is shown, it turns out that it is the hollow object which consists of a nearly perfect spherical and heavy-gage and homogeneous porosity shell layer.

[0026] Moreover, the particle size of each obtained alumina empty capsid is measured, and the result of having searched for the grain-size cumulative distribution is shown in drawing 6 . Although the grain-size cumulative-distribution curve of the polymethylmethacrylate powder used for the comparison was written together, it turns out that each grain-size cumulative-distribution curve of each alumina empty capsid has taken the form where the parallel displacement of the grain-size cumulative-distribution curve of polymethylmethacrylate powder was carried out to the major-diameter side, and the particle size of a generation alumina empty capsid can be controlled by particle size of the resin powder to be used from this. Furthermore, by blending silica powder shows that a major-diameter particle decreases and the alumina empty capsid to which particle size was equal is obtained.

[0027] (Example 2) With the polymethylmethacrylate powder classified to the mechano fusion system (refer to AM[ by Hosokawa Micron CORP. ]-15F; drawing 2 ) at 10 micrometers of mean diameters, the mixture (5 % of the weight of silica powder) of the alumina powder classified in 0.2 micrometers of mean diameters and the silica powder classified in 0.011 micrometers of mean diameters was thrown in, the chamber was rotated for 30 minutes by 1000rpm, and the precursor was obtained. In addition, the clearance between INNA and a chamber was set to 1mm.

[0028] After putting the obtained precursor into the electric furnace first heated by 700 degrees C and making polymethylmethacrylate gasify in an instant, temperature up was successingly carried out to 1600 degrees C with about

5-degree-C programming rate for /, and at 1600 degrees C, it held for 3 hours, calcinated, and, subsequently cooled to the room temperature at the temperature fall rate for 5-degree-C/.

[0029] The electron microscope photograph which photoed the condition immediately after taking out from an electric furnace is shown in drawing 7. Although this drawing (a) shows a front face and this drawing (b) shows a cross section, respectively, even if compared with the alumina empty capsid (refer to drawing 5) of an example 1, it turns out that it is the hollow object which becomes a real ball from near and a heavy-gage and homogeneous porosity shell layer more.

[0030]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the bonding strength of alumina powder is strong, has a homogeneous and firm porosity shell layer, and can manufacture the ceramic empty capsid near a real ball. Moreover, the manufacture approach of this invention is suitable also for manufacture of a detailed alumina empty capsid with a particle size of 20 micrometers or less it is expected to be that need will increase from now on.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-160330

(P2003-160330A)

(43)公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 01 F 7/02

識別記号

F I

C 01 F 7/02

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

G 4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2002-12069(P2002-12069)

(22)出願日 平成14年1月21日(2002.1.21)

(31)優先権主張番号 特願2001-278203(P2001-278203)

(32)優先日 平成13年9月13日(2001.9.13)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月21日~23  
日 社団法人日本セラミックス協会主催の「2001年年  
会」において文書をもって発表

(71)出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72)発明者 加藤 孝幸

静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式  
会社内

(72)発明者 江頭 誠

長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学内

(72)発明者 清水 康博

長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

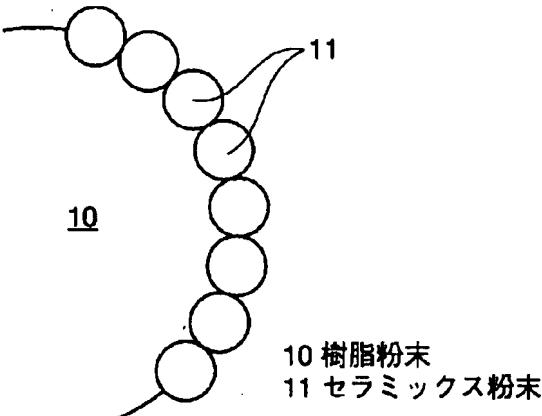
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミナ中空粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 アルミナ粉末同士の結合力が強く、均質で強  
固な多孔質殻層を形成でき、かつ真球に近く、特に今後  
需要が高まることが予想される粒径20μm以下の微細  
なアルミナ中空粒子にも適した製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミナ粉末11同士が結合して多孔質  
殻層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造  
方法において、樹脂粉末10と、樹脂粉末10よりも小  
径のアルミナ粉末11とを圧接させながら混合し、アル  
ミナ粉末11がその一部を埋込んだ状態で樹脂粉末10  
の表面を被覆してなる前駆体を形成し、次いで前駆体を  
焼成して樹脂粉末10を消失させるとともに、アルミナ  
粉末11同士を結合させることを特徴とするアルミナ中  
空粒子の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ粉末同士が結合して多孔質殼層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法において、樹脂粉末と、樹脂粉末よりも小径のアルミナ粉末とを圧接させながら混合し、アルミナ粉末がその一部を埋込んだ状態で樹脂粉末の表面を被覆してなる前駆体を形成し、次いで前駆体を焼成して樹脂粉末を焼失させるとともに、アルミナ粉末同士を焼結させることを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項2】 アルミナ粉末と、アルミナ粉末よりも小径のシリカ粉末との混合物を、樹脂粉末と圧接させることを特徴とする請求項1記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項3】 アルミナ粉末とシリカ粉末との混合物において、シリカ粉末が50重量%未満であることを特徴とする請求項2記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項4】 樹脂粉末として、粒径20μm以下に分級されたポリメチルメタクリレート粉末を使用することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項5】 前駆体を700～800℃にて処理した後、アルミナの焼成温度にて焼結することを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミナ粉末同士が結合して多孔質殼層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法に関し、特にアルミナ粉末同士の結合強度が高く、かつ真球状を呈するアルミナ中空粒子を得るための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば、材料の軽量化や強度の増強等を目的として、金属等の母材にアルミナ粒子を分散させた複合材料が広く使用されている。また、今日では、さらなる軽量化のために、アルミナ粉末同士が結合して略球状の多孔質殼層を形成し、内部を中空としたアルミナ中空粒子も使用されるようになってきている。

【0003】 このアルミナ中空粒子は、芯材となる大径の樹脂粉末の全面を、樹脂粉末よりも小径のアルミナ粉末からなる粉末層で被覆した前駆体を形成し、前駆体から樹脂粉末を除去するとともに、アルミナ粉末同士が結合した多孔質殼層を形成して製造するのが一般的である。例えば、特開平10-258223号公報には、吸水膨潤した高吸水性ポリマー粉末と、アルミナ粉末とを接触させて高吸水性ポリマー粉末の全表面にアルミナ粉末による粉末層を形成して前駆体とし、この前駆体を高温乾燥あるいは焼成することにより高吸水性ポリマーを除去して中空構造とするアルミナ中空粒子の製造する方

法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の製造方法では、図8に模式的に示すように、前駆体は、樹脂粉末10の表面にアルミナ粉末11が付着しているだけであるため、高温乾燥や焼成の際に、アルミナ粉末11が樹脂粉末10から容易に剥がれ落ち、粉末層を均一に保持し難いという問題がある。しかも、高温乾燥や焼成により樹脂粉末10が熱膨脹したり、気化したりするため、アルミナ粉末11が外方に向かう圧力を受けて粉末層が崩壊し易くなる。このようなアルミナ粉末11の剥離や粉末層の崩壊の結果、均質な多孔質殼層が形成されず、アルミナ中空粒子の生産性を高める上で大きな障害となっている。

【0005】 また、今日では、軽量化をさらに進めるために、粒径が20μm以下という微細なアルミナ中空粒子への要望も高くなってきており、そのためにはサブミクロンオーダーのアルミナ微粉末の使用が余儀なくされる。しかし、このようなアルミナ微粉末による均一な粉末層を維持し、良好な多孔質殼層を形成するのは、さらに困難を極める。

【0006】 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、アルミナ粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殼層を形成でき、かつ真球に近く、特に今後需要が高まることが予想される粒径20μm以下の微細なアルミナ中空粒子にも適した製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、アルミナ粉末同士が結合して多孔質殼層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法において、樹脂粉末と、樹脂粉末よりも小径のアルミナ粉末とを圧接させながら混合し、アルミナ粉末がその一部を埋込んだ状態で樹脂粉末の表面を被覆してなる前駆体を形成し、次いで前駆体を焼成して樹脂粉末を焼失させるとともに、アルミナ粉末同士を焼結させることを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法を提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

【0009】 本発明のアルミナ中空粒子の製造方法では、まず、樹脂粉末と、アルミナ粉末とを、両者が互いに押し合うようにして、即ち圧接させながら混合する。この圧接混合により、図1に模式的に示すように、樹脂粉末10の表面を、アルミナ粉末11がその一部を埋込んだ状態で被覆した前駆体が得られる。このような被覆状態をとることにより、その後の焼成の際にアルミナ粉末11が剥れ落ちることがなく、被覆状態を良好に維持したままアルミナ粉末同士が結合し、アルミナ粉末11からなる均質で強固な多孔質殼層を形成することができ

る。

【0010】上記圧接混合を実施するための装置としては、例えば図2に模式的に示す装置を例示することができる。この圧接混合装置1は、回転自在でドラム状を呈するチャンバ2の中心軸に、インナー3とスクリーパー4とを所定距離おいて配設して概略構成されている。インナー3は、混合粉体5の取り入れ及び送り出しを円滑に行えるように、チャンバ3の内壁と対向する側の面が断面略半円状を呈しており、またチャンバ2の内壁との間で僅かな隙間を形成している。また、このような構成の圧接混合装置1として、例えばメカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製AM-15F）が知られている。

【0011】圧接混合に際して、先ず、チャンバ2に樹脂粉末10とアルミナ粉末11との混合粉体5を投入し、チャンバ2を高速で矢印方向に回転させる。この回転に伴い、遠心力により混合粉体5はチャンバ2の内壁に押し付けられる。次いで、混合粉体5がインナー3とチャンバ2の内壁との隙間を通過する際に、剪断力により樹脂粉末10とアルミナ粉末11とが相互に押し付け合い、アルミナ粉末11の一部が樹脂粉末10の表面に埋め込まれる。そして、インナー3を通過した混合粉体5はスクリーパー4により削り取られ、同様のプロセスが繰り返し行われ、最終的に、図1に示したように、樹脂粉末10の全表面を覆うようにアルミナ粉末11の一部が埋め込まれる。このときのアルミナ粉末11の樹脂粉末10への埋込量としては、高温乾燥や焼成の際の剥離防止をより確実にするために粉末体積の50～80%程度が好ましく、処理時間やチャンバ2の内壁とインナー3との隙間を適宜調整する。

【0012】尚、圧接混合に際してチャンバ2を加熱してもよい。加熱により樹脂粉末10が軟化し、アルミナ粉末11が埋込み易くなる。但し、インナー3による押圧作用により若干発熱するため、特に時間の短縮等の必要がない場合には、常温で行うことができる。

【0013】また、樹脂粉末10とアルミナ粉末11との混合比は特に制限されるものではなく、それぞれの粒径にもよるが、例えば樹脂粉末10とアルミナ粉末11とを重量比で等量ずつ投入すればよい。

【0014】次いで、得られた前駆体を焼成して、樹脂粉末10をガス化して消失させるとともに、アルミナ粉末11同士を結合させる。焼成条件は、樹脂粉末10が完全に消失させるのに十分な温度、時間を、樹脂の種類に応じて適宜設定する。

【0015】上記の前駆体の焼成工程において、前駆体を電気炉等に入れ、室温から徐々に昇温してガス化及び焼成する温度プロセスを採用してもよいし、樹脂粉末10が完全にガス化する温度に加熱された電気炉に前駆体を入れて処理した後、アルミナ粉末11同士が結合する温度に昇温する温度プロセスを採用してもよい。特に、

10

20

30

40

50

後者の温度プロセスを採用することにより、樹脂粉末1が瞬時にガス化して消失するため、より真球に近いアルミナ中空粒子が得られる。また、後者の温度プロセスにおける前駆体の処理温度は、樹脂粉末10の種類によるが、700～800°Cが適当である。

【0016】上記焼成により本発明のアルミナ中空粒子が得られるが、焼成に際してアルミナ粉末11が樹脂粉末10から剥がれ落ちることがないことから、均質で強固な多孔質殻層が形成される。

【0017】尚、本発明において、樹脂粉末10の種類には制限がないが、アルミナ粉末11を埋め込むことができるよう、軟質の樹脂であることが好ましい。例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる粉末を好適に使用することができる。中でも、図3に示差熱分析の結果を示すように、ポリメチルメタクリレート（PMMA）はポリスチレン（PS）やポリエチレン（PE）に比べて、より低温側で急激に分解して約350°Cで略完全に残存物も無くなるため好ましい。このポリメチルメタクリレート粉末を使用することにより、後述される実施例にも示すように、より真球に近いアルミナ中空粒子が得られる。

【0018】また、樹脂粉末10の粒径は、目的とするアルミナ中空粒子の粒径に応じて適宜選択される。本発明においては、粒径20μm以下のアルミナ中空粒子を生成することを目的の一つとしており、その際に樹脂粉末10として粒径20μm以下に分級されたものを使用する。

【0019】更に、アルミナ粉末11と、アルミナ粉末11よりも小径のシリカ粉末とを混合し、上記の樹脂粉末10との圧接混合を行うことが好ましい。それにより、樹脂粉末10との圧接混合の際に、大径のアルミナ粉末11の隙間に小径のシリカ粉末が入り込み、より緻密な多孔質殻層を形成することができる。尚、シリカ粉末の量は、アルミナ粉末11とシリカ粉末との混合物において50重量%未満であり、生成アルミナ中空粒子の強度の点からは3～20重量%の範囲とすることが好ましい。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0021】（実施例1）メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製AM-15F；図2参照）に、平均粒径20μmに分級されたポリメチルメタクリレート粉末、平均粒径0.2μmに分級されたアルミナ粉末及び平均粒径0.011μmに分級されたシリカ粉末を表1に示す配合にて投入し、チャンバを2500rpmで、30分間回転させ、前駆体を得た。尚、インナーとチャンバとの隙間を1mmとした。

【0022】

【表1】

表 1

	配合比(重量%)		
	アルミナ粉末のみ	シリカ粉末5%配合	シリカ粉末10%配合
ポリメチルメタクリレート粉末	50.0	48.7	47.5
アルミナ粉末	50.0	48.7	47.5
シリカ粉末	0.0	2.6	5.0

【0023】そして、得られた前駆体を電気炉に入れ、空気中で、先ず250～400℃の温度範囲にて0.1℃/分の昇温速度で加熱してポリメチルメタクリレートをガス化させ、引き続き400～1600℃まで約5℃/分の昇温速度で昇温した後、1600℃にて3時間保持して焼成し、次いで5℃/分の降温速度で室温まで冷却した。

【0024】電気炉から取り出した直後の状態を撮影した電子顕微鏡写真を図4に示す。同図(a)はアルミナ粉末のみ、(b)はシリカ粉末を5重量%配合した場合、(c)はシリカ粉末を10重量%配合した場合であるが、シリカ粉末を配合した(b)及び(c)では、アルミナ中空粒子が球形を良好に維持し、またアルミナ中空粒子同士の凝着も少なくなっている。

【0025】また、図5(a)にシリカ粉末5重量%配合のアルミナ中空粒子の表面を、同図(b)にその断面をそれぞれ撮影した電子顕微鏡写真を示すが、ほぼ完全な球状で、かつ厚肉で均質な多孔質殻層からなる中空体であることがわかる。

【0026】また、得られた各アルミナ中空粒子の粒径を測定し、その粒度累積分布を求めた結果を図6に示す。比較のために、使用したポリメチルメタクリレート粉末の粒度累積分布曲線を併記したが、各アルミナ中空粒子の粒度累積分布曲線は何れもポリメチルメタクリレート粉末の粒度累積分布曲線を大径側に平行移動させた形を探っており、このことから、用いる樹脂粉末の粒径により生成アルミナ中空粒子の粒径を制御できることがわかる。更に、シリカ粉末を配合することにより、大径粒子が減り、粒径の揃ったアルミナ中空粒子が得られることがわかる。

【0027】(実施例2)メカノフェュージョンシステム(ホソカワミクロン(株)製AM-15F;図2参照)に、平均粒径1.0μmに分級されたポリメチルメタクリレート粉末とともに、平均粒径0.2μmに分級されたアルミナ粉末と平均粒径0.011μmに分級されたシリカ粉末との混合物(シリカ粉末5重量%)を投入し、チャンバを1000rpmで、30分間回転させ、前駆体を得た。尚、インナーとチャンバとの隙間を1mmとした。

【0028】得られた前駆体を、先ず700℃に加熱された電気炉に入れて瞬時にポリメチルメタクリレートをガス化させた後、引き続き約5℃/分の昇温速度で1600℃に昇温し、1600℃にて3時間保持して焼成

\*し、次いで5℃/分の降温速度で室温まで冷却した。

【0029】電気炉から取り出した直後の状態を撮影した電子顕微鏡写真を図7に示す。同図(a)は表面を、同図(b)は断面をそれぞれ示すが、実施例1のアルミナ中空粒子(図5参照)に比べてもより真球に近く、かつ厚肉で均質な多孔質殻層からなる中空体であることがわかる。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、アルミナ粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を有し、真球に近いセラミック中空粒子を製造することができる。また、本発明の製造方法は、今後需要が高まることが予想される粒径20μm以下の微細なアルミナ中空粒子の製造にも適する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミナ中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とアルミナ粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

【図2】本発明のアルミナ中空粒子の製造方法に使用される好適な製造装置の構成を説明する模式図である。

【図3】本発明で使用可能な樹脂粉末の示差熱分析結果を示す図である。

【図4】実施例1で得られたアルミナ中空粒子の焼結直後の状態を撮影した電子顕微鏡写真であり、(a)はアルミナ粉末のみ、(b)はシリカ粉末5重量%配合、(c)はシリカ粉末10重量%配合した場合を示す。

【図5】実施例1で得られたアルミナ中空粒子(5重量%シリカ配合)単体の表面(a)及び断面(b)を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例1で得られた各アルミナ中空粒子の粒度累積分布を示すグラフである。

【図7】実施例2で得られたアルミナ中空粒子(5重量%シリカ配合)単体の表面(a)及び断面(b)を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図8】従来のアルミナ中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とアルミナ粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

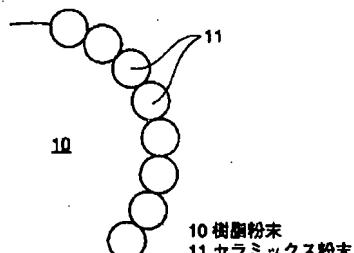
#### 【符号の説明】

- 1 圧接混合装置
- 2 チャンバ
- 3 インナー
- 4 スクレーバー
- 5 混合粉末

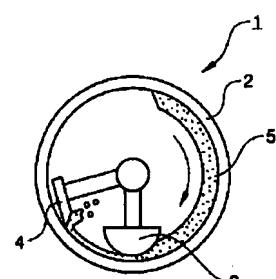
10 樹脂粉末

11 アルミナ粉末

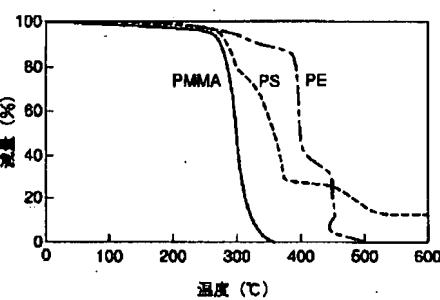
【図1】



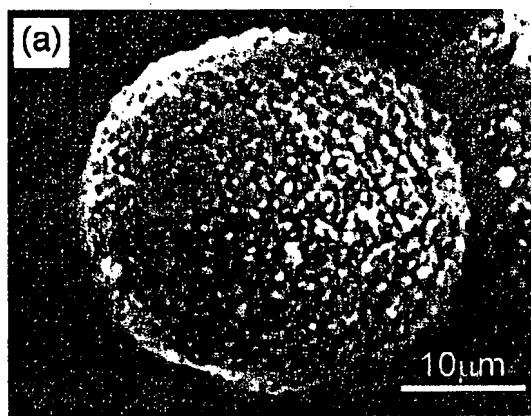
【図2】



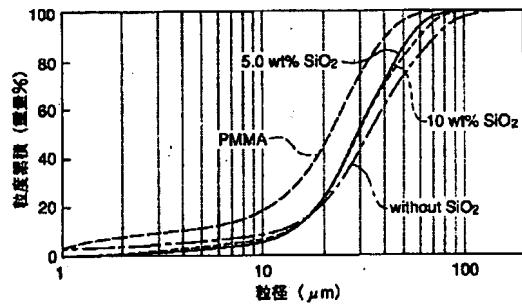
【図3】



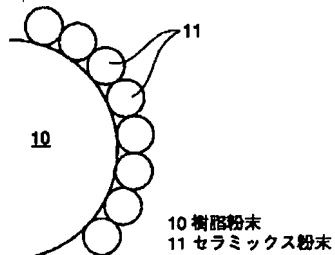
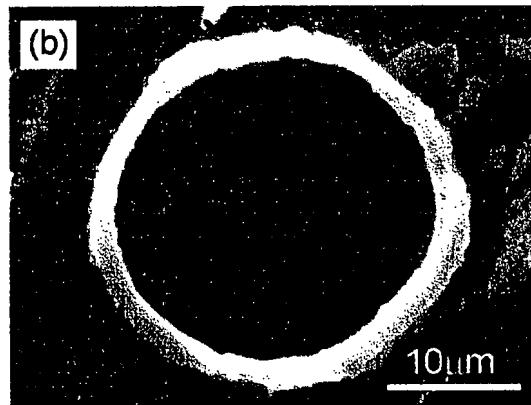
【図5】



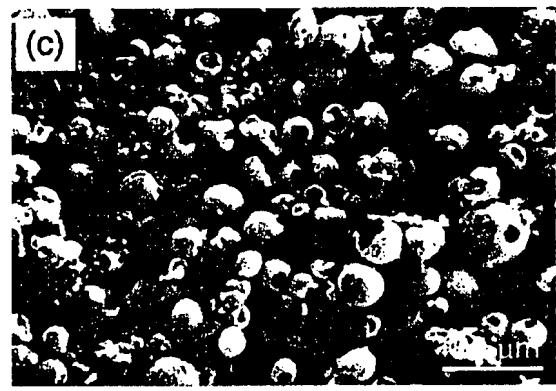
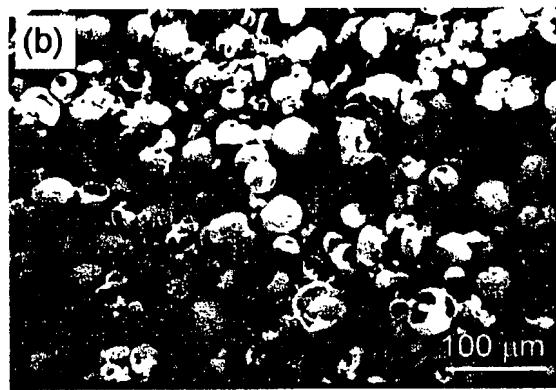
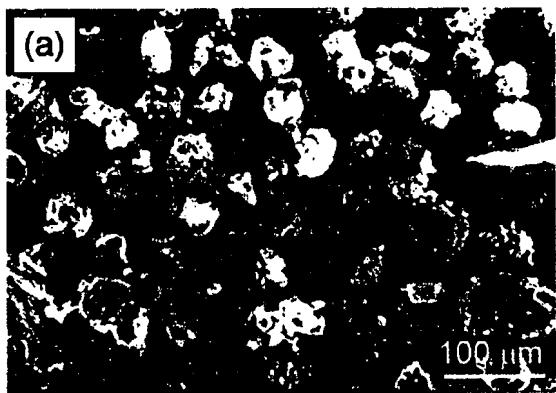
【図6】



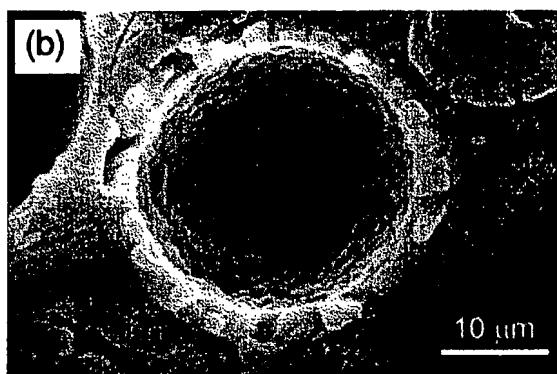
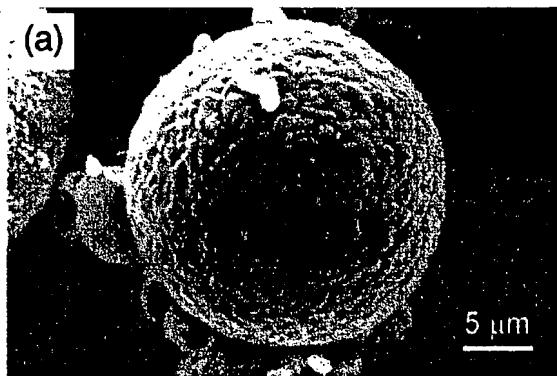
【図8】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 兵頭 健生  
長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学内

Fターム(参考) 4G076 AA02 AB02 AC07 CA03 CA06